




LACTIC ACID POLYMER COMPOSITION AND MOLDED OBJECT THEREOF

Patent number: WO03042302
Publication date: 2003-05-22
Inventor: YOSIMURA MASAHUMI (JP); KAMOGAWA TOSHIYUKI (JP); HATTORI KAZUHIRO (JP); IDA YUKIHIRO (JP)
Applicant: NEW JAPAN CHEM CO LTD (JP); YOSIMURA MASAHUMI (JP); KAMOGAWA TOSHIYUKI (JP); HATTORI KAZUHIRO (JP); IDA YUKIHIRO (JP)
Classification:
- international: **C08K5/20; C08K5/00;** (IPC1-7): C08L67/04; C08J5/00; C08K5/10; C08K5/20; C08K5/521
- european: C08K5/20
Application number: WO2002JP11859 20021114
Priority number(s): JP20010350020 20011115; JP20020286386 20020930

Also published as:

 EP1454958 (A1)
 US2005001349 (A)
 CN1585802 (A)

Cited documents:

 JP10087975

Report a data error here

Abstract of WO03042302

A lactic acid polymer composition which comprises i an amide compound represented by the general formula 1 wherein R1 represents a C2-30 unsaturated aliphatic polycarboxylic acid residue, C4-28 unsaturated alicyclic polycarboxylic acid residue, or C6-28 aromatic polycarboxylic acid residue and R2 represents C1-18 alkyl, C2-18 alkenyl, C3-12 cycloalkyl or cycloalkenyl, etc., ii an ester plasticizer, and iii a lactic acid polymer; a molding which is obtained by molding the lactic acid polymer composition and has transparency and crystallinity; heat resistance and a process for producing the molding.

A lactic acid polymer composition which comprises (i) an amide compound represented by the general formula (1) (wherein R¹ represents a C₂₋₃₀ (un)saturated aliphatic polycarboxylic acid residue, C₄₋₂₈ (un)saturated alicyclic polycarboxylic acid residue, or C₆₋₂₈ aromatic polycarboxylic acid residue and R² represents C₁₋₁₈ alkyl, C₂₋₁₈ alkenyl, C₃₋₁₂ cycloalkyl or cycloalkenyl, etc.), (ii) an ester plasticizer, and (iii) a lactic acid polymer; a molding which is obtained by molding the lactic acid polymer composition and has transparency and crystallinity (heat resistance); and a process for producing the molding.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 5 月 22 日 (22.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/042302 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 67/04, C08J
5/00, C08K 5/10, 5/20, 5/521

田 幸弘 (IDA, Yukihiko) [JP/JP]; 〒615-8294 京都府 京
都市 西京区松室地家町 B-4 Kyoto (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/11859

(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒
541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜
T N K ビル Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2002 年 11 月 14 日 (14.11.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-350020
2001 年 11 月 15 日 (15.11.2001) JP
特願 2002-286386 2002 年 9 月 30 日 (30.09.2002) JP

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本
理化学株式会社 (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒612-8224 京都府 京都市 伏見区葭島矢倉町
13 番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉村 雅史
(YOSIMURA, Masahumi) [JP/JP]; 〒613-0034 京都府
久世郡 久御山町 佐山双葉 9-39 Kyoto (JP). 加茂川
俊之 (KAMOGAWA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒560-0085 大
阪府 豊中市 上新田 1-5-25 Osaka (JP). 服部 和弘
(HATTORI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒607-8142 京都府 京
都市 山科区 東野中井ノ上町 9-148 Kyoto (JP). 伊

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LACTIC ACID POLYMER COMPOSITION AND MOLDED OBJECT THEREOF

(54) 発明の名称: 乳酸系ポリマー組成物及びその成形体



polycarboxylic acid residue and R² represents C₁₋₁₈ alkyl, C₂₋₁₈ alkenyl, C₃₋₁₂ cycloalkyl or cycloalkenyl, etc.), (ii) an ester plasticizer, and (iii) a lactic acid polymer; a molding which is obtained by molding the lactic acid polymer composition and has transparency and crystallinity (heat resistance); and a process for producing the molding.

(57) Abstract: A lactic acid polymer composition which comprises (i) an amide compound represented by the general formula (1) (wherein R¹ represents a C₂₋₃₀ (un)saturated aliphatic polycarboxylic acid residue, C₄₋₂₈ (un)saturated alicyclic polycarboxylic acid residue, or C₆₋₂₈ aromatic

[続葉有]

WO 03/042302 A1



(57) 要約:

ここに開示されているのは、(i)一般式



〔式中、 R^1 は炭素数2～30の飽和若しくは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基、炭素数4～28の飽和若しくは不飽和の脂環族ポリカルボン酸残基、又は炭素数6～28の芳香族ポリカルボン酸残基を表す。 R^2 は炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基等を示す。〕で表されるアミド系化合物、(ii)エステル系可塑剤及び(iii)乳酸系ポリマーを含有する乳酸系ポリマー組成物；該乳酸系ポリマー組成物を成形してなり、透明性及び結晶性（耐熱性）を有する成形体；並びに、該成形体の製造法である。

明細書

乳酸系ポリマー組成物及びその成形体

技術分野

5

本発明は、乳酸系ポリマーを含有する乳酸系ポリマー組成物、該乳酸系ポリマー組成物を成形してなる乳酸系ポリマー成形体に関する。

背景技術

10

近年、自然保護の観点から、自然環境下では分解しないポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなど汎用プラスチックの使用後の処分方法が問題となっている。これら汎用プラスチックの大部分は、リユース又はリサイクルされることなく焼却や埋立により処分されている。しかし、汎用プラスチックを焼却する場合は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンでは、15 燃焼カロリーが高く、焼却炉を傷め易い。また、ポリ塩化ビニルでは、焼却時にダイオキシン等の有害ガスを発生することが知られている。汎用プラスチックを埋立する場合は、これらの汎用プラスチックは化学的に安定であり、半永久的に残留し、埋立地不足が深刻化する原因となっている。

20 これらの問題を解決するため、自然環境下で分解する生分解性ポリマー及びその成形品が求められ、3-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ吉草酸の共重合体、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネートなどの脂肪族ポリエステル系の自然分解型樹脂の研究が活発に行われている。その一つにポリ乳酸及びその共重合体がある。乳酸系ポリマーは、生分解性を有し、燃焼カロリーがポリエチレン
25 やポリプロピレンなどの約 $1/3 \sim 1/2$ と低く、焼却炉を傷めることがなく、また、焼却時に塩化水素、 NO_x 、 SO_x 、とりわけダイオキシン等の有毒ガスを発生しない特徴がある。さらに、乳酸系ポリマーは、毎年再生可能な植物資源（コーンスターチ等）を出発原料に利用できるため、石油のような化石資源を使用しなくてもよく、汎用プラスチックの代替可能な材料として期待されている。

一方、近年、エレクトロニクス、メカトロニクス、オプトエレクトロニクス、レーザー、液晶、光学、オフィスオートメーション、ファクトリーオートメーション等の分野における技術開発の急速な進歩に伴い、透明フィルムの需要が急増し、その用途も飛躍的に拡大しつつある。具体的には、例えば、オーバーヘッド
5 プロジェクター用フィルム、製版用フィルム、トレーシングフィルム、食品ラッピングフィルム、農業用フィルム、透明導電性フィルム（例えば、コンピューター入力用画面タッチパネル等）、熱線反射フィルム、液晶ディスプレイ用フィルム、液晶ディスプレイ用偏光フィルム、プリント回路基盤等の用途が挙げられる。

従来これらの用途には、ガラス、アクリル（例えば、ポリメチルメタクリレート）、ポリカーボネート等の可撓性（フレキシビリティ）の低い硬質なフィルムが使用されてきたが、最近では、可撓性、成形容易性、耐熱性等に優れた透明フィルムへの代替が急速に進行しつつある。このような代替フィルムの一部として、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを利用できるが、例えば、生分解性又は自然環境下で分解が要求される用途には、PETでは問題となる場合がある。このような背景から、透明フィルムの技術分野においては、透明性、耐熱性（結晶性）、及び分解性を有する透明フィルムの果たす意義は大きいことが予想される。
15

ところで、分解性の熱可塑性ポリマーであるポリ乳酸、乳酸と他の分子内に2個以上のエステル結合形成性の官能基を持つ化合物（例えば、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等）とのコポリマー等の乳酸系ポリマーの成形体は、通常、成形直後は、非晶性であり、光を散乱する原因となる光の波長と同程度以上の大きさの結晶が殆ど存在しないので透明である。しかしながら、これら乳酸系ポリマーから得られる成形体は、通常、非晶性であるため、耐熱性に劣る。従って、例えば、非晶性ポリ乳酸容器は、透明性に優れているが耐熱性が低く、熱湯と接触させることが出来ず、また電子レンジで加熱する用途に使用することができず、用途が限定されていた。
25

このため、乳酸系ポリマー成形体の耐熱性を向上させるため、成形加工時に結晶化温度付近に保持した金型内に長時間充填するか、又は成形後に非晶性の成形品を熱処理（アニール）する等の熱処理を行うが、結晶化の進行に伴い、通常、

光を散乱する原因となる光の波長と同程度以上の大きさの結晶（例えば、球晶）が、可視光の波長以上の大きさまで急速に成長することから、成形体は不透明になってしまう。

5 乳酸系ポリマーに関する技術分野においては、例えば、以下の添加剤や核剤を添加することにより、球晶の成長を抑制し、透明性を付与したり、結晶化速度を促進し、結晶化度を高める技術が開示されているが、工業的な観点から見るとその効果は必ずしも充分とは言えない。

1) ポリ乳酸のような脂肪族ポリエステルに、融点が40～300℃の脂肪族カルボン酸アミドを0.1～10重量部配合することにより、透明性と結晶性を併有する脂肪族ポリエステル成形体を得られることが開示されている。この技術においては、一般的な成形条件下で、成形時又は成形後に熱処理することにより結晶性を高めることを特徴としているが、成形後に熱処理を行った実施例しか記載されていない。この方法では、成形後に新たな熱処理工程が入ること、及び、熱処理時の結晶化の進行に伴い成形品が大きく変形することから、必ずしも工業的に有利な方法とは言えない（特開平9-278991号公報参照）。

2) ポリ乳酸系樹脂に特定の構造を有するアミド化合物を添加することにより、ポリ乳酸樹脂の結晶性が向上し、金型離型性が改善される技術が開示されている。しかし、実施例では離型性が改善されることは記載されているが、透明性と結晶性を併有する特徴に関しては記載されていない（特開平10-87975号公報参照）。

これら文献記載の技術では、乳酸系ポリマーの成形体に、透明性と結晶性を同時に付与することは工業的に困難であると言わざるを得ないのが現状である。

発明の開示

25

本発明の目的は、透明性及び結晶性（耐熱性）を併せ持つ成形体を製造できる乳酸系ポリマー組成物、並びに該乳酸系ポリマー組成物を成形してなる成型体を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、次の知見を得た。

①特定のアミド系化合物とエステル系可塑剤とを乳酸系ポリマーに添加し、得られた乳酸系ポリマー組成物を成形する時（又は成形後）に、乳酸系ポリマーの結晶化工程を行うことにより、アミド系化合物とエステル系可塑剤が相乗的に作用して透明性及び結晶性（耐熱性）を有する成形体を得られる。

- 5 ②上記結晶化工程において結晶化速度を増大させることにより成形サイクルを短縮できる。

本発明は、これら知見に基づき、更に検討を重ねて完成されたものであり、次の乳酸系ポリマー組成物及び成形体を提供するものである。

項 1 (i) 一般式 (1)

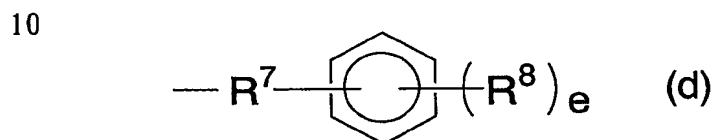
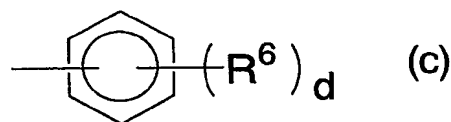
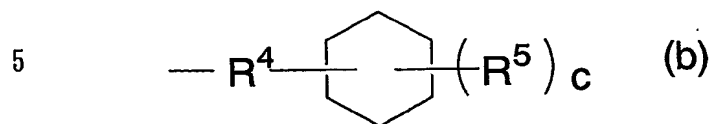
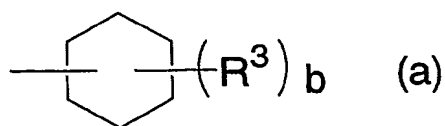
10



- 15 [式中、 R^1 は炭素数 2～30、特に 4～10 の飽和若しくは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基、炭素数 4～28、特に 5～10 の飽和若しくは不飽和の脂環族ポリカルボン酸残基、又は炭素数 6～28、特に 6～12 の芳香族ポリカルボン酸残基を表す。

- 20 R^2 は炭素数 1～18、特に 4～10 のアルキル基、炭素数 2～18、特に 4～10 のアルケニル基、炭素数 3～12、特に 5～8 のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、又は一般式 (a)、一般式 (b)、一般式 (c) 又は一般式 (d) で示される基を表し、

25



上記各式中、 R^3 は炭素数1～18、特に1～4のアルキル基、炭素数2～18、
 15 特に4～10のアルケニル基、炭素数1～18、特に1～4のアルコキシ基、炭
 素数3～18、特に5～12のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子
 を表し、 R^4 は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基を表し、
 R^5 及び R^6 は前記の R^3 と同義であり、 R^7 は前記の R^4 と同義であり、 R^8 は前記
 の R^3 と同義である。

20 aは2～6、特に2～4の整数、bは1～5、特に1～3の整数、cは0～5、
 特に0～3の整数、dは1～5、特に1～3の整数、eは0～5、特に0～3の
 整数を表す。]

で表される少なくとも1種のアミド系化合物、

(ii) エステル系可塑剤の少なくとも1種、及び

25 (iii) 乳酸系ポリマー

を含有することを特徴とする乳酸系ポリマー組成物。

項2 R^1 が、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸残基、2, 6-ナフタレ
 ンジカルボン酸残基、トリメシン酸残基又は1, 2, 3, 4-ブタンテトラカル
 ボン酸残基である上記項1に記載の乳酸系ポリマー組成物。

項3 R^1 が、トリメシン酸残基である上記項1に記載の乳酸系ポリマー組成物。

項4 R^1 が、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸残基、2, 6-ナフタレンジカルボン酸残基、トリメシン酸残基又は1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸残基であり、 R^2 が、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、2-メチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、又はベンジル基である上記項1に記載の乳酸系ポリマー組成物。

項5 アミド系化合物が、トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド、トリメシン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)、トリメシン酸トリ(4-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 4-シクロヘキサン酸ジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、1, 4-シクロヘキサン酸ジカルボン酸ジ(2-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 4-シクロヘキサン酸ジカルボン酸ジベンジルアミド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド及び1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラアニリドからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記項4に記載の乳酸系ポリマー組成物。

項6 エステル系可塑剤が、多価アルコール誘導体、ヒドロキシカルボン酸誘導体、脂肪族若しくは芳香族カルボン酸エステル、ポリエーテルポリオール誘導体及びリン酸誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記項1～5のいずれかに記載の乳酸系ポリマー組成物。

項7 エステル系可塑剤が、グリセリン誘導体、クエン酸誘導体及びポリアルキレングリコール誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記項6に記載の乳酸系ポリマー組成物。

項8 グリセリン誘導体が、グリセリントリ脂肪族カルボン酸エステル(脂肪族カルボン酸：炭素数2～18)の少なくとも1種である上記項7に記載の乳酸系ポリマー組成物。

項9 クエン酸誘導体が、アセチルクエン酸トリアルキルエステル(アルキル基：炭素数1～18)及びクエン酸トリアルキルエステル(アルキル基：炭素数1～18)からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記項7に記載の乳酸

系ポリマー組成物。

項 1 0 ポリアルキレングリコール誘導体が、ジエチレングリコールジ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪族カルボン酸：炭素数 2 ～ 1 8）、トリエチレングリコールジ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪族カルボン酸：炭素数 2 ～ 1 8）、テ
5 トラエチレングリコールジ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪族カルボン酸：炭素数 2 ～ 1 8）、ポリエチレングリコールジ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪族カルボン酸：炭素数 2 ～ 1 8）、ジエチレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、トリエチレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、テトラエチレングリ
10 コールジ芳香族カルボン酸エステル、ポリエチレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、ジプロピレングリコールジ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪族カルボン酸：炭素数 2 ～ 1 8）、トリプロピレングリコールジ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪族カルボン酸：炭素数 2 ～ 1 8）、テトラプロピレングリコールジ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪族カルボン酸：炭素数 2 ～ 1
15 8）、ジプロピレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、トリプロピレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、テトラプロピレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル及びポリプロピレングリコールジ芳香族カルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である上記項 7 に記載の乳酸系ポリマー組成物。

20 項 1 1 乳酸系ポリマーが、重量平均分子量 5 万以上のものである上記項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の乳酸系ポリマー組成物。

項 1 2 乳酸系ポリマー 1 0 0 重量部に対して、アミド系化合物を 0. 0 1 ～ 1 0 重量部及びエステル系可塑剤を 1 ～ 3 0 0 重量部含む上記項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の乳酸系ポリマー組成物。

25 項 1 3 上記項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の乳酸系ポリマー組成物を成形してなる成形体。

項 1 4 上記項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の乳酸系ポリマー組成物からなり、結晶化度が 3 0 % 以上であり、厚みが 0. 5 mm の場合にヘイズが 7 0 % 以下となる透明性を有する乳酸系ポリマー成形体。

項 15. 上記項 14 に記載の乳酸系ポリマー成形体の製造法であって、

1) ペレット形態の乳酸系ポリマー組成物の熔融物を金型内に充填し、金型内で結晶化させるか、または、

2) ペレット形態の乳酸系ポリマー組成物の熔融物を T ダイ押出成形機から押出し、チルロールにて結晶化させることを含み、

該結晶化を T_c と T_g との間の温度で行う（ここで、 T_c は該乳酸系ポリマー組成物の示差走査熱量分析により測定される乳酸系ポリマー組成物の結晶化開始温度であり、 T_g は乳酸系ポリマー組成物のガラス転移温度である）ことを特徴とする製造法。

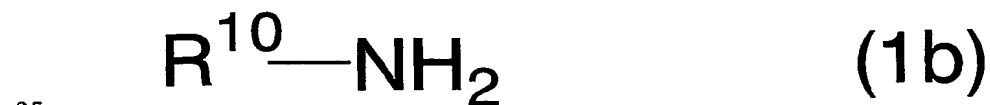
以下、本発明について詳細に説明する。

アミド系化合物

本発明に係る一般式 (1) で表されるアミド系化合物は、一般式 (1a)



[式中、 R^9 は前記の R^1 と同義であり、 f は前記の a と同義である。] で表される脂肪族、脂環族若しくは芳香族のポリカルボン酸、その無水物、アルキルエステル（特に $C_1 - C_4$ アルキルエステル）又はクロリドと一般式 (1b)



[式中、 R^{10} は前記の R^2 と同義である。]

で表される 1 種若しくは 2 種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノアミンとを、常法（例えば、日本国特開平 07-309821 号公報に記載の方法等）に従っ

てアミド化することにより容易に調製することができる。

従って、一般式(1)の R^1 で示される「ポリカルボン酸残基」とは、上記一般式(1a)で表され、下記に例示される脂肪族、脂環族及び芳香族のポリカルボン酸から全てのカルボキシル基を除いて得られる残基を指す。また、 R^1 について記載されている炭素数は、カルボキシル基を除いて得られる「ポリカルボン酸残基」($R^9=R^1$)が有する炭素数を指す。また、一般式(1)の R^2 は、前記一般式(1b)で表され、下記に例示される脂肪族、脂環族及び芳香族のモノアミンからアミノ基を除いて得られる残基である。

脂肪族ポリカルボン酸としては、一般式(1a)において R^9 が炭素数2~30、特に4~10であり、カルボキシル基を2~6個(特に2~4個)有する脂肪族カルボン酸が挙げられる。例えば、ジフェニルマロン酸、コハク酸、フェニルコハク酸、ジフェニルコハク酸、グルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン二酸、1,14-テトラデカン二酸、1,18-オクタデカン二酸、クエン酸、メタントリカルボン酸、トリカルバリル酸、プロペントリカルボン酸、ペンタントリカルボン酸、エタンテトラカルボン酸、プロパンテトラカルボン酸、ペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸(特に1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸。)、ドデカンテトラカルボン酸、ペンタンペンタカルボン酸、テトラデカンヘキサカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレングリコールビス(β -アミノエチルエーテル) N, N, N', N' -四酢酸、ジエレントリアミン五酢酸、 N -ヒドロキシエチルエチレンジアミン- N, N', N' -三酢酸、1,3-ジアミノプロパン-2-オール- N, N, N', N' -四酢酸、1,2-ジアミノプロパン- N, N, N', N' -四酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、1,6-ヘキサレンジアミン四酢酸、 N -(2-カルボキシエチル)イミノ二酢酸等が例示される。

脂環族ポリカルボン酸としては、一般式(1a)において R^9 が炭素数4~28、特に5~10であり、カルボキシル基を2~6個(特に2~4個)有する脂環族カルボン酸が挙げられる。例えば、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジ酢酸、1,5

ーデカリンジカルボン酸、2, 6-デカリンジカルボン酸、4, 4'-ビスクロ
 ヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸、シクロブタンテトラカ
 ルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、
 テトラヒドロフランテトラカルボン酸、5-(コハク酸)-3-メチル-3-シ
 5 クロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、ビスクロ[2. 2. 2]オクター-7-エ
 ン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、シクロヘキサンヘキサカルボン酸、5,
 6, 9, 10-テトラカルボキシトリシクロ[6. 2. 2. 0^{2,7}]ドデカ-2,
 11-ジエン及びその低級アルキル置換体(例えば3位、8位、11位又は12
 位のメチル置換体)、1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、2, 3, 5-ト
 10 リカルボキシシクロペンチル酢酸、6-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2,
 3-トリカルボン酸、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸、チ
 オピス(ノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸)、ビスクロ[4. 2. 0]オク
 タン-3, 4, 7, 8-テトラカルボン酸、1, 1'-ビスクロプロパン-2,
 2', 3, 3'-テトラカルボン酸、1, 2-ビス(2, 3-ジメチル-2, 3
 15 -ジカルボキシシクロブチル)エタン、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカル
 ボン酸、トリシクロ[4. 2. 2. 0^{2,5}]デカン-9-エン-3, 4, 7, 8-
 テトラカルボン酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1
 -ナフタレンコハク酸及びその低級アルキル置換体(例えば、1位、5位、6位
 又は7位のメチル置換体)、2, 3, 4, 5, 6, 7, 12, 13-オクタヒド
 20 ロフェナントレン-3, 4, 5, 6-テトラカルボン酸等が例示される。

芳香族ポリカルボン酸としては、一般式(1a)においてR⁹が炭素数6~2
 8、特に6~12であり、カルボキシル基を2~6個(特に2~4個)有する芳
 香族カルボン酸が挙げられる。例えば、具体的には、p-フェニレン二酢酸、p
 -フェニレンジエタン酸、フタル酸、4-tert-ブチルフタル酸、イソフタル酸、
 25 5-tert-ブチルイソフタル酸、テレフタル酸、1, 8-ナフタル酸、1, 4-
 ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレ
 ンジカルボン酸、ジフェン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-
 ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビナフチルジカルボン酸、ビス(3-カル
 ボキシフェニル)メタン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビ

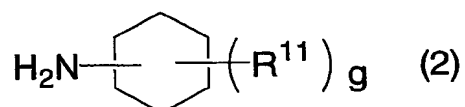
ス（3-カルボキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-カルボキシフェニル）プロパン、3, 3'-スルホニルジ安息香酸、4, 4'-スルホニルジ安息香酸、3, 3'-オキシジ安息香酸、4, 4'-オキシジ安息香酸、3, 3'-カルボニルジ安息香酸、4, 4'-カルボニルジ安息香酸、3, 3'-チオジ安息香酸、4, 4'-チオジ安息香酸、4, 4'-(p-フェニレンジオキシ)ジ安息香酸、4, 4'-イソフタロイルジ安息香酸、4, 4'-テレフタロイルジ安息香酸、ジチオサリチル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸（特に3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸）、ジフェニルメタンテトラカルボン酸、ペリレンテトラカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、4, 4'-ジナフタル酸、ベンジジン-3, 3'-ジカルボキシル-N, N'-四酢酸、ジフェニルプロパンテトラカルボン酸、アントラセンテトラカルボン酸、フタロシアニンテトラカルボン酸、エチレングリコールトリメリット酸ジエステル、ベンゼンヘキサカルボン酸、グリセリントリメリット酸トリエステル等が例示される。

脂肪族モノアミンとしては、炭素数1~18、特に4~10の飽和脂肪族モノアミン及び炭素数2~18、特に4~10の炭素-炭素二重結合を1個有する不飽和脂肪族モノアミン、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、第2ブチルアミン、第3ブチルアミン、n-アミルアミン、第3アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、第3オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、オクタデセニルアミン、アリルアミン等が例示される。

脂環族モノアミンとしては、炭素数3~12、特に5~8の脂環族モノアミン、例えば、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロオクチルアミン、シクロ

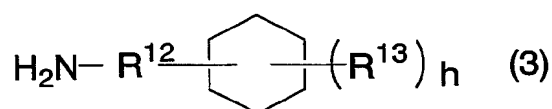
ドデシルアミン等の他、一般式（２）又は一般式（３）で表される化合物が挙げられる。

5



〔式中、 R^{11} は炭素数１～１８のアルキル基、炭素数２～１８のアルケニル基、炭素数１～１８のアルコキシル基、炭素数３～１８のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。 g は１～５の整数を表す。〕

10



15

〔式中、 R^{12} は、炭素数１～４の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。 R^{13} は前記の R^{11} と同義である。 h は０～５の整数を表す。〕

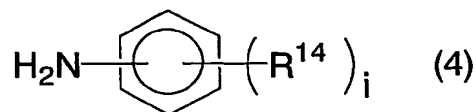
20

一般式（２）で表される脂環族モノアミンとしては、具体的には、メチルシクロヘキシルアミン、エチルシクロヘキシルアミン、プロピルシクロヘキシルアミン、イソプロピルシクロヘキシルアミン、tert-ブチルシクロヘキシルアミン、n-ブチルシクロヘキシルアミン、イソブチルシクロヘキシルアミン、sec-ブチルシクロヘキシルアミン、n-アミルシクロヘキシルアミン、イソアミルシクロヘキシルアミン、sec-アミルシクロヘキシルアミン、tert-アミルシクロヘキシルアミン、ヘキシルシクロヘキシルアミン、ヘプチルシクロヘキシルアミン、
25 オクチルシクロヘキシルアミン、ノニルシクロヘキシルアミン、デシルシクロヘキシルアミン、ウンデシルシクロヘキシルアミン、ドデシルシクロヘキシルアミン、シクロヘキシルシクロヘキシルアミン、フェニルシクロヘキシルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジプロピルシクロヘキシルアミン、ジイソプロピルシクロヘキシルアミン、ジー-n-ブチルシク

ロヘキシルアミン、ジ-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-n-アミルシクロヘキシルアミン、ジ-tert-アミルシクロヘキシルアミン、ジヘキシルシクロヘキシルアミン、トリメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルシクロヘキシルアミン、トリプロピルシクロヘキシルアミン、トリイソプロピルシクロヘキシルアミン、トリ-n-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、メトキシシクロヘキシルアミン、エトキシシクロヘキシルアミン、ジメトキシシクロヘキシルアミン、ジエトキシシクロヘキシルアミン、ジ-n-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ-sec-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ-tert-ブトキシシクロヘキシルアミン、トリメトキシシクロヘキシルアミン、トリ-n-ブトキシシクロヘキシルアミン、クロロシクロヘキシルアミン、ジクロロシクロヘキシルアミン、メチルクロロシクロヘキシルアミン、トリクロロシクロヘキシルアミン、プロモシクロヘキシルアミン、ジプロモシクロヘキシルアミン、トリプロモシクロヘキシルアミン等が例示される。

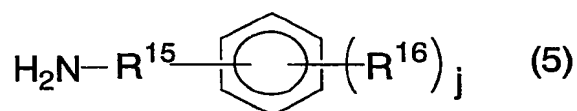
一般式(3)で表される脂環族モノアミンとしては、具体的には、シクロヘキシルメチルアミン、メチルシクロヘキシルメチルアミン、ジメチルシクロヘキシルメチルアミン、トリメチルシクロヘキシルメチルアミン、メトキシシクロヘキシルメチルアミン、エトキシシクロヘキシルメチルアミン、ジメトキシシクロヘキシルメチルアミン、クロロシクロヘキシルメチルアミン、ジクロロシクロヘキシルメチルアミン、 α -シクロヘキシルエチルアミン、 β -シクロヘキシルエチルアミン、メトキシシクロヘキシルエチルアミン、ジメトキシシクロヘキシルエチルアミン、クロロシクロヘキシルエチルアミン、ジクロロシクロヘキシルエチルアミン、 α -シクロヘキシルプロピルアミン、 β -シクロヘキシルプロピルアミン、 γ -シクロヘキシルプロピルアミン、メチルシクロヘキシルプロピルアミン等が例示される。

芳香族モノアミンとしては、例えば、アニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセンの他に、一般式(4)又は一般式(5)で表される化合物が挙げられる。



5

[式中、 R^{14} は前記の R^{11} と同義であり、 i は1～5の整数を表す。]



10

[式中、 R^{15} は前記の R^{12} と、 R^{16} は R^{11} と夫々同義である。 j は0～5の整数を表す。]

一般式(4)で表される芳香族モノアミンとしては、具体的には、トルイジン、
 15 エチルアニリン、プロピルアニリン、クミジン、tert-ブチルアニリン、n-ブチルアニリン、イソブチルアニリン、sec-ブチルアニリン、n-アミルアニリン、イソアミルアニリン、sec-アミルアニリン、tert-アミルアニリン、ヘキシルアニリン、ヘプチルアニリン、オクチルアニリン、ノニルアニリン、デシルアニリン、ウンデシルアニリン、ドデシルアニリン、シクロヘキシルアニリン、
 20 アミノジフェニル、アミノスチレン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジプロピルアニリン、ジイソプロピルアニリン、ジ-n-ブチルアニリン、ジ-sec-ブチルアニリン、ジ-tert-ブチルアニリン、トリメチルアニリン、トリエチルアニリン、トリプロピルアニリン、トリ-tert-ブチルアニリン、アニシジン、エトキシアニリン、ジメトキシアニリン、ジエトキシアニリン、トリメトキシアニリン、トリ-n-ブトキシアニリン、クロロアニリン、ジクロロアニリン、
 25 トリクロロアニリン、プロモアニリン、ジプロモアニリン、トリプロモアニリン等が例示される。

一般式(5)で表される芳香族モノアミンとしては、具体的には、ベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリメチルベンジルア

ミン、メトキシベンジルアミン、エトキシベンジルアミン、ジメトキシベンジルアミン、クロロベンジルアミン、ジクロロベンジルアミン、 α -フェニルエチルアミン、 β -フェニルエチルアミン、メトキシフェニルエチルアミン、ジメトキシフェニルエチルアミン、クロロフェニルエチルアミン、ジクロロフェニルエチルアミン、 α -フェニルプロピルアミン、 β -フェニルプロピルアミン、 γ -フェニルプロピルアミン、メチルフェニルプロピルアミン等が例示される。

上記アミド系化合物のうちでも、特に、一般式(1)において R^1 が1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸残基、2, 6-ナフタレンジカルボン酸残基、トリメシン酸残基又は1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸残基である化合物、特に、 R^1 がトリメシン酸残基である化合物が好ましい。

これらの中でも、一般式(1)において、 R^1 が、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸残基、2, 6-ナフタレンジカルボン酸残基、トリメシン酸残基又は1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸残基であり、 R^2 が、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、2-メチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、又はベンジル基である化合物が好ましい。

本発明に係る一般式(1)で表されるアミド系化合物の中でも、トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド、トリメシン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)、トリメシン酸トリ(4-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸ジ(2-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸ジベンジルアミド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラアニリド等の化合物が特に推奨される。

本発明に用いられるアミド系化合物の粒径は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、熔融樹脂に対する溶解速度又は分散性の点から出来るだけ粒径が小さいものが好ましく、通常、レーザー回折光散乱法で測定した平均粒径が0.1~500 μ m、好ましくは1~200 μ m、より好ましくは1~100 μ mの範囲である。

エステル系可塑剤

本発明で用いられるエステル系可塑剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、（１）多価アルコール誘導体、（２）ヒドロキシカルボン酸誘導体、（３）脂肪族又は芳香族カルボン酸エステル、（４）ポリエーテルポリオール誘導体、（５）リン酸誘導体などが挙げられ、特に、（１）多価アルコール誘導体、（２）ヒドロキシカルボン酸誘導体、（４）ポリエーテルポリオール誘導体が好ましい。これらは単独で又は２種以上組み合わせて使用することもできる。

＜（１）多価アルコール誘導体＞

10 多価アルコール誘導体としては、グリセリン誘導体が好ましい。

グリセリン誘導体としては、グリセリントリ脂肪族カルボン酸（脂肪族カルボン酸：炭素数2～18）エステルが好ましく、具体的には、グリセリントリ酢酸エステル、グリセリントリプロピオン酸エステル、グリセリントリカプロン酸エステル、グリセリントリカプリル酸エステル、グリセリントリ（2-エチルヘキサン酸エステル）、グリセリントリイソノナン酸エステル、グリセリントリイソステアリン酸エステルなどが例示される。

＜（２）ヒドロキシカルボン酸誘導体＞

ヒドロキシカルボン酸誘導体としては、クエン酸誘導体が好ましく、具体的には、アセチルクエン酸トリアルキル（アルキル基：炭素数 1～18）エステル、
20 及びクエン酸トリアルキル（アルキル基：炭素数 1～18）エステルが好ましい。
これらの典型例としては、アセチルクエン酸トリアルキル（炭素数 1～18）エ
ステルでは、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリイソプロピル、
アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ（2-エチルヘキシル）、
アセチルクエン酸トリイソノニル、アセチルクエン酸トリイソステアリル、クエン
25 酸トリエチル、クエン酸トリイソプロピル、クエン酸トリブチル、クエン酸トリ
（2-エチルヘキシル）、クエン酸トリイソノニル、クエン酸トリイソステア
リルなどが例示される。

＜（４）ポリエーテルポリオール誘導体＞

ポリエーテルポリオール誘導体としては、ポリアルキレングリコール誘導体が

好ましい。該ポリアルキレングリコール誘導体としては、ポリアルキレングリコールと炭素数 2～18、好ましくは 6～10 の脂肪族カルボン酸、炭素数 7～18、好ましくは 7～14 の芳香族カルボン酸等とのジエステルを例示できる。

5 該芳香族カルボン酸としては、C1-C4アルキル基、ハロゲン原子、フェニル基及び水酸基からなる群から選ばれる 1～2 個（特に 1 個）の置換基を有していてもよい安息香酸が好ましく、非置換の安息香酸がより好ましい。

また、上記ポリアルキレングリコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（数平均分子量＝150～2000）、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（数平均分子量＝150～2000）等が挙げられる。

かかるエステルとしては、ジエチレングリコールジ脂肪族カルボン酸（脂肪族カルボン酸：炭素数 2～18）エステル、トリエチレングリコールジ脂肪族カルボン酸（脂肪族カルボン酸：炭素数 2～18）エステル、テトラエチレングリコールジ脂肪族カルボン酸（脂肪族カルボン酸：炭素数 2～18）エステル、ポリエチレングリコール（数平均分子量＝150～2000）ジ脂肪族カルボン酸

（脂肪族カルボン酸：炭素数 2～18）エステル、ジエチレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、トリエチレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、テトラエチレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、ポリエチレングリコール（数平均分子量＝150～2000）ジ芳香族カルボン酸エステル、ジプロピレングリコールジ脂肪族カルボン酸（脂肪族カルボン酸：炭素数 2～18）エステル、トリプロピレングリコールジ脂肪族カルボン酸（脂肪族カルボン酸：炭素数 2～18）エステル、テトラプロピレングリコールジ脂肪族カルボン酸（脂肪族カルボン酸：炭素数 2～18）エステル、ポリプロピレングリコール（数平均分子量＝150～2000）ジ脂肪族カルボン酸（脂肪族カルボン酸：炭素数 2～18）エステル、ジプロピレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、トリプロピレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、テトラプロピレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、ポリプロピレングリコール（数平均分子量＝150～2000）ジ芳香族カルボン酸エステルなどが例示できる。

- ポリアルキレングリコール誘導体の具体例として、ジエチレングリコールジ酢酸エステル、ジエチレングリコールジプロピオン酸エステル、ジエチレングリコールジカプロン酸エステル、ジエチレングリコールジカプリル酸エステル、ジエチレングリコールジ（２－エチルヘキサン酸エステル）、ジエチレングリコールジイソノナン酸エステル、ジエチレングリコールジイソステアリン酸エステル、トリエチレングリコールジ酢酸エステル、トリエチレングリコールジプロピオン酸エステル、トリエチレングリコールジカプロン酸エステル、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル、トリエチレングリコールジ（２－エチルヘキサン酸エステル）、トリエチレングリコールジイソノナン酸エステル、トリエチレングリコールジイソステアリン酸エステル、テトラエチレングリコールジ酢酸エステル、テトラエチレングリコールジプロピオン酸エステル、テトラエチレングリコールジカプロン酸エステル、テトラエチレングリコールジカプリル酸エステル、テトラエチレングリコールジ（２－エチルヘキサン酸エステル）、テトラエチレングリコールジイソノナン酸エステル、テトラエチレングリコールジイソステアリン酸エステル、ポリエチレングリコールジ酢酸エステル、ポリエチレングリコールジプロピオン酸エステル、ポリエチレングリコールジカプロン酸エステル、ポリエチレングリコールジカプリル酸エステル、ポリエチレングリコールジ（２－エチルヘキサン酸エステル）、ポリエチレングリコールジイソノナン酸エステル、ポリエチレングリコールジイソステアリン酸エステル、ジエチレングリコールジ安息香酸エステル、ジエチレングリコールジトルイル酸エステル、ジエチレングリコールジ（エチル安息香酸エステル）、ジエチレングリコールジ（イソプロピル安息香酸エステル）、ジエチレングリコールジ（ｔ－ブチル安息香酸エステル）、ジエチレングリコールジ（クロロ安息香酸エステル）、ジエチレングリコールジ（ヒドロキシ安息香酸エステル）、ジエチレングリコールジ（フェニル安息香酸エステル）、トリエチレングリコールジ安息香酸エステル、トリエチレングリコールジトルイル酸エステル、トリエチレングリコールジ（エチル安息香酸エステル）、トリエチレングリコールジ（イソプロピル安息香酸エステル）、トリエチレングリコールジ（ｔ－ブチル安息香酸エステル）、トリエチレングリコールジ（クロロ安息香酸エステル）、トリエチレングリコールジ（ヒドロキシ

安息香酸エステル)、トリエチレングリコールジ(フェニル安息香酸エステル)、
テトラエチレングリコールジ安息香酸エステル、テトラエチレングリコールジト
ルイル酸エステル、テトラエチレングリコールジ(エチル安息香酸エステル)、
5 テトラエチレングリコールジ(イソプロピル安息香酸エステル)、テトラエチレ
ングリコールジ(tert-ブチル安息香酸エステル)、テトラエチレングリコールジ
(クロロ安息香酸エステル)、テトラエチレングリコールジ(ヒドロキシ安息香
酸エステル)、テトラエチレングリコールジ(フェニル安息香酸エステル)、ポリ
リエチレングリコールジ安息香酸エステル、ポリエチレングリコールジトルイル
酸エステル、ポリエチレングリコールジ(エチル安息香酸エステル)、ポリエチ
10 レングリコールジ(イソプロピル安息香酸エステル)、ポリエチレングリコール
ジ(tert-ブチル安息香酸エステル)、ポリエチレングリコールジ(クロロ安息香
酸エステル)、ポリエチレングリコールジ(ヒドロキシ安息香酸エステル)、ポリ
リエチレングリコールジ(フェニル安息香酸エステル)、ジプロピレングリコー
ルジ酢酸エステル、ジプロピレングリコールジプロピオン酸エステル、ジプロピ
15 レングリコールジカプロン酸エステル、ジプロピレングリコールジカプリル酸エ
ステル、ジプロピレングリコールジ(2-エチルヘキサン酸エステル)、ジプロ
ピレングリコールジイソノナン酸エステル、ジプロピレングリコールジイソステ
アリン酸エステル、トリプロピレングリコールジ酢酸エステル、トリプロピレン
グリコールジプロピオン酸エステル、トリプロピレングリコールジカプロン酸エ
20 ステル、トリプロピレングリコールジカプリル酸エステル、トリプロピレングリ
コールジ(2-エチルヘキサン酸エステル)、トリプロピレングリコールジイソ
ノナン酸エステル、トリプロピレングリコールジイソステアリン酸エステル、テ
トラプロピレングリコールジ酢酸エステル、テトラプロピレングリコールジプロ
ピオン酸エステル、テトラプロピレングリコールジカプロン酸エステル、テトラ
25 プロピレングリコールジカプリル酸エステル、テトラプロピレングリコールジ
(2-エチルヘキサン酸エステル)、テトラプロピレングリコールジイソノナン
酸エステル、テトラプロピレングリコールジイソステアリン酸エステル、ポリプロ
ピレングリコールジ酢酸エステル、ポリプロピレングリコールジプロピオン酸
エステル、ポリプロピレングリコールジカプロン酸エステル、ポリプロピレング

リコールジカプリル酸エステル、ポリプロピレングリコールジ（2-エチルヘキサン酸エステル）、ポリプロピレングリコールジイソノナン酸エステル、ポリプロピレングリコールジイソステアリン酸エステル、ジプロピレングリコールジ安息香酸エステル、ジプロピレングリコールジトルイル酸エステル、ジプロピレングリコールジ（エチル安息香酸エステル）、ジプロピレングリコールジ（イソプロピル安息香酸エステル）、ジプロピレングリコールジ（*t*-ブチル安息香酸エステル）、ジプロピレングリコールジ（クロロ安息香酸エステル）、ジプロピレングリコールジ（ヒドロキシ安息香酸エステル）、ジプロピレングリコールジ（フェニル安息香酸エステル）、トリプロピレングリコールジ安息香酸エステル、トリプロピレングリコールジトルイル酸エステル、トリプロピレングリコールジ（エチル安息香酸エステル）、トリプロピレングリコールジ（イソプロピル安息香酸エステル）、トリプロピレングリコールジ（*t*-ブチル安息香酸エステル）、トリプロピレングリコールジ（クロロ安息香酸エステル）、トリプロピレングリコールジ（ヒドロキシ安息香酸エステル）、トリプロピレングリコールジ（フェニル安息香酸エステル）、テトラプロピレングリコールジ安息香酸エステル、テトラプロピレングリコールジトルイル酸エステル、テトラプロピレングリコールジ（エチル安息香酸エステル）、テトラプロピレングリコールジ（イソプロピル安息香酸エステル）、テトラプロピレングリコールジ（*t*-ブチル安息香酸エステル）、テトラプロピレングリコールジ（クロロ安息香酸エステル）、テトラプロピレングリコールジ（ヒドロキシ安息香酸エステル）、テトラプロピレングリコールジ（フェニル安息香酸エステル）、ポリプロピレングリコールジ安息香酸エステル、ポリプロピレングリコールジトルイル酸エステル、ポリプロピレングリコールジ（エチル安息香酸エステル）、ポリプロピレングリコールジ（イソプロピル安息香酸エステル）、ポリプロピレングリコールジ（*t*-ブチル安息香酸エステル）、ポリプロピレングリコールジ（クロロ安息香酸エステル）、ポリプロピレングリコールジ（ヒドロキシ安息香酸エステル）、ポリプロピレングリコールジ（フェニル安息香酸エステル）などを挙げるができる。

<（３）脂肪族又は芳香族カルボン酸エステル>

脂肪族又は芳香族カルボン酸エステルとしては、例えば、オレイン酸ブチル、

イソステアリン酸ブチルなどのモノカルボン酸エステルや、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニルなどのフタル酸エステル（モノエステル又はジエステル）、例えば、アジピン酸イソブチル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのアジピン酸エステル（モノエステル又はジエステル）、アジピン酸の代わりにセバシン酸やアゼライン酸を用いた同様のエステル（モノエステル又はジエステル）などが挙げられる。

<（５）リン酸誘導体>

リン酸誘導体としては、リン酸トリ（C₁-C₁₂アルキル）エステル、リン酸トリ（C₆-C₁₂アリール）エステルが挙げられ、例えば、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジルなどが挙げられる。

乳酸系ポリマー

本発明に係る主成分である乳酸系ポリマーとしては、(a)乳酸ホモポリマー、(b)乳酸コポリマー、及び(c)乳酸ホモポリマー及び乳酸コポリマーからなる群から選ばれた少なくとも１種に他のポリマーをブレンドしたブレンドポリマー等を例示できる。かかる乳酸系ポリマーの原料である乳酸成分としては、特に限定されるものではないが、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はこれらの混合物又は、乳酸環状２量体であるL-ラクチド、D-ラクチド、meso-ラクチド、又はこれらの混合物を使用することができる。

乳酸としては、L体とD体の比（L/D）は特に限定されるものではないが、高い融点を得るためには、光学純度が高いことが好ましい。具体的には、乳酸として、総乳酸中、L体を80モル%以上、更にL体を95モル%以上含むことが好ましい。また、ラクチドについても、総ラクチド中、L体を80モル%以上、更にL体を95モル%以上含むことが好ましい。かかる乳酸系ポリマーのうち、乳酸ホモポリマー及び乳酸コポリマーの重量平均分子量は、特に限定されず広い範囲から適宜選択できるが、好ましくは5万以上、更に好ましくは5万～50万、更に好ましくは10万～50万である。

<乳酸ホモポリマー>

本発明で使用する乳酸ホモポリマーとしては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はこれらの混合物を直接脱水縮合するか、又は、L-ラクチド、D-ラクチド、meso-ラクチド、又はこれらの混合物等の乳酸環状2量体ラクチドを開環重合することにより得られるポリマーを例示できる。

5 〈乳酸コポリマー〉

乳酸コポリマーは、前記の乳酸モノマー、ラクチド又は乳酸ホモポリマーと他の共重合可能な成分とのランダム又はブロック共重合体である。この場合、乳酸コポリマーの製造に使用する乳酸ホモポリマーとしては、広い範囲のものが使用できるが、重量平均分子量1000～200000程度、好ましくは5000～
10 100000程度のものである使用するのが望ましい。

上記共重合可能な他の成分としては、例えば、分子内に2個以上のエステル結合形成性の官能基を持つ化合物、例えば、a)ジカルボン酸、b)多価アルコール、c)乳酸以外のヒドロキシカルボン酸、d)ラクトン等、及びe)これらの種々の構成成分より成る各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネート等が挙げられる。
15

a) 上記ジカルボン酸としては、具体的には、炭素数4～50、特に炭素数4～20の直鎖又は分岐の飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸、炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸、及び数平均分子量2000以下、特に1000以下のポリエーテルジカルボン酸が例示される。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、
20 アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの炭素数4～20の直鎖脂肪族ジカルボン酸が好ましく、及び芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などが好ましい。

ポリエーテルジカルボン酸としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコールなどのポリアルキレンエーテルの両末端にカルボキシメチル基を有するジカルボン酸が好ましく、これらのうちでも、特に数平均分子量が2000以下、好ましくは1000以下、さらに好ましくは178～1000のポリエーテルジカルボン酸が好ましい。
25

b) 上記多価アルコールとしては、脂肪族ポリオール類、芳香族多価アルコー

ル類、及びポリアルキレンエーテル類が例示される。脂肪族ポリオール類としては、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、デカンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ソルビタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールなどの水酸基2~4個有する炭素数2~50、特に2~20の脂肪族ポリオール類が例示される。

芳香族多価アルコール類としては、ビス-（オルソ、メタ又はパラ）ヒドロキシメチルベンゼン、ヒドロキノンなどの炭素数6~20の芳香族ジオール類、ビスフェノールAやビスフェノールFなどのビスフェノール類に炭素数2~4のアルキレンオキシド、特にエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドを付加反応させた数平均分子量2000以下、特に数平均分子量1000未満の芳香族ジオール類を例示できる。

ポリアルキレンエーテル類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の数平均分子量が2000以下、特に1000以下のエーテルグリコール類が挙げられる。

c) 乳酸以外のヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸、6-ヒドロキシカプロン酸等の炭素数3~10のヒドロキシカルボン酸（但し乳酸を除く）が挙げられる。

d) ラクトンとしては、グリコリド、ε-カプロラクトングリコリド、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、δ-ブチロラクトン、β-またはγ-ブチロラクトン、ピバロラクトン、δ-バレロラクトン等が挙げられる。

e) 各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネートとしては、乳酸コポリマー製造に従来から使用されているものであれば、特に制限されることなく使用でき、これらの重量平均分子量としては、1000~150000、好ましくは5000~100000の範囲のものが推奨される。

上記各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネートのうちでも、特に、ポリエステルをモノマーとするのが好ましい。かかるモノマーとしてのポリエステルとしては、例えば、脂肪族ジカルボン酸(e-1)と脂肪族ジオール(e-2)からなる脂肪族ポリエステルが好ましい。

上記脂肪族ポリエステルの方の構成成分である脂肪族ジカルボン酸(e-1)としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの炭素数4～20の直鎖脂肪族ジカルボン酸が好ましいが、側鎖や二重結合を有しているものも使用することができる。

- 5 上記脂肪族ポリエステルの方の構成成分である脂肪族ジオール(e-2)としては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオールなどの炭素数2～20の脂肪族ジオール及びポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリアルキレンエーテル（単独重合体又は共重合体）及びポリアルキレンカーボネート
10 が例示される。ポリアルキレンエーテル及びポリアルキレンカーボネートとしては、数平均分子量が2000以下、特に1000以下のものが好ましい。

- かかる脂肪族ジカルボン酸や脂肪族ジオールの他に、副次的な成分として、乳酸、グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸などのヒドロキシカルボン酸、ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのラクトン、芳香族ジカルボン酸など
15 のエステル結合形成性の官能基を有する化合物であれば、本発明の効果が損なわれない範囲で、上記脂肪族ポリエステルの構成成分として用いることもできる。以上のような乳酸コポリマーのうちでも、特に乳酸と前記c)のヒドロキシカルボン酸（乳酸を除く）との共重合体、乳酸／ジオール／ジカルボン酸共重合体（特に、乳酸と前記脂肪族ジオール(e-2)と前記脂肪族ジカルボン酸(e-1)との共
20 重合体）、乳酸と前記d)のラクトンとの共重合体等が好ましい。

- 本発明で使用する乳酸コポリマーにおいて、上記共重合成分a)～e)は、乳酸を主成分とする乳酸系ポリマーの全重量の50重量%未満が好ましい。共重合成分a)～e)の量が多いと、乳酸系ポリマーの結晶性や耐熱性が低下する傾向が見られることから、共重合成分の比率は目的や用途によって適宜選択されるが、
25 乳酸系ポリマーの全重量に対して、好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは5～20重量%であることが推奨される。

〈ブレンドポリマー〉

ブレンドポリマーは、上記乳酸ホモポリマー及び乳酸コポリマーからなる群から選ばれた少なくとも1種を主成分とし、更に、他のポリマーとして、ポリエ

ステル、例えば、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル又はそれらの混合物を含む配合物である。該他のポリマーとしては、特に、生分解性の点から脂肪族ポリエステルが好ましい。

5 他のポリマーの配合比率は、目的と用途により適宜選択されるが、上記乳酸ホモポリマー及び乳酸コポリマーからなる群から選ばれた少なくとも1種95～50重量%に対し、ポリエステル5～50重量%の範囲が好ましい。ポリエステルの量が、5重量%未満だと柔軟性や耐衝撃性が得られにくい傾向にあり、50重量%を越えると、機械物性が不十分となる傾向が見られ、また透明性が得られにくくなる傾向にある。上記乳酸ホモポリマー及び乳酸コポリマーからなる群から
10 選ばれた少なくとも1種94～60重量%に対し、ポリエステル6～40重量%の範囲がより好ましい。

 かかるブレンドポリマーにおけるポリエステルの分子量は、あまり低分子量であると機械物性が不十分となり好ましくない。ポリエステルとしては、重量平均分子量が、好ましくは1万以上、更に好ましくは3万以上、更に好ましくは5万
15 以上、通常50000～300000のものが最も広く用いられる。

 脂肪族ポリエステルの構成成分である脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの炭素数4～20の直鎖脂肪族ジカルボン酸が好ましいが、側鎖や二重結合を有しているものも用いることができる。

20 もう一方の構成成分である脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオールなどの炭素数2～20の脂肪族ジオール及びポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリアルキレンエーテル（単独重合体又は共重合体）及びポリアルキレンカーボネートが例示される。ポリアルキレンエーテル及びポリアルキレンカーボネートとしては、数平均分子量が2000
25 以下、特に1000以下のものが好ましい。

 かかる脂肪族ジカルボン酸や脂肪族ジオールの他に、副次的な成分としては、乳酸、グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸などのヒドロキシカルボン酸、ブチロラクトン、ε-カプロラクトンなどのラクトン、芳香族ジカルボン酸など

のエステル結合形成性の官能基を有するものであれば、本発明の効果が損なわれない範囲で、上記脂肪族ポリエステルの構成成分として用いることもできる。

〈乳酸系ポリマーの製造方法〉

5 本発明の主成分である乳酸系ポリマーは、いずれも、従来公知の方法で製造することができる。具体的には、乳酸ホモポリマーは、乳酸モノマーからの直接脱水縮合、または乳酸環状2量体ラクチドの開環重合によって製造することができる（例えば、特開平7-33861号公報、特開昭59-96123号公報）。

ラクチドの合成、精製及び重合操作は、例えば、米国特許第4057537号明細書、公開欧州特許出願第261572号明細書、Polymer Bulletin、14、491-495（1985）及びMakromol Chem、10 187、1611-1628（1986）等の文献に記載されている。

乳酸系ポリマーとして、乳酸と前記c)のヒドロキシカルボン酸との共重合体又は乳酸と前記d)のラクトンとの共重合体を用いる場合の該共重合体の製造方法としては、乳酸と前記c)のヒドロキシカルボン酸を直接脱水重縮合するか、15 乳酸環状2量体（ラクチド）と前記d)のラクトンとを、触媒としてジカプロン酸スズ等の脂肪族金属塩を適宜用いて開環重合する方法が挙げられる（例えば、特開平6-306264号公報、米国特許第4057537号明細書）。

乳酸系ポリマーとして乳酸/ジオール/ジカルボン酸共重合体を用いる場合の該共重合体の製造方法としては、開環重合触媒の存在下で乳酸環状2量体と種々の構成割合からなる脂肪族ジカルボン酸成分(e-1)及びジオール成分(e-2)からなる20 ポリエステルポリマーと反応させる方法（例えば、特開平7-173266号公報）、(i)乳酸ホモポリマーと、(ii)脂肪族ジオール成分(e-2)及び脂肪族ジカルボン酸成分(e-1)からなるポリエステルとを、有機溶媒存在下に反応させる方法（例えば、EP0712880A2公報）等が挙げられる。

25 また、本発明で使用するブレンドポリマーは、上記乳酸ホモポリマー及び乳酸コポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種と前記他のポリマーとを、常法に従って、ブレンドすることにより得られる。ブレンド法としては、特に限定されないが、例えば、熔融状態や溶液状態で機械的攪拌等で混合してもよく、粉末状や粒子状で混合して、熔融又は溶解する従来公知の方法が採用できる。具体

的には、押出機、リアクター、ロール等を使用して上記ブレンドポリマーを製造できる。

乳酸系ポリマー組成物

- 5 本発明の乳酸系ポリマー組成物は、前記のアミド系化合物、エステル系可塑剤及び乳酸系ポリマー、及び必要に応じてその他の添加剤を含有するものである。

該アミド系化合物の添加量は、乳酸系ポリマー100重量部に対して、0.01～10重量部であり、好ましくは、0.05～5重量部、さらに好ましくは0.1～1重量部である。0.01重量部未満では、透明核剤としての効果が不十分
10 となる傾向があり、逆に10重量部を越えると、該アミド系化合物の一部が溶融樹脂に未溶解のまま残ったり、凝集したりするため、成形体の透明性が悪くなる。該アミド系化合物は、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。

該エステル系可塑剤の添加量は、乳酸系ポリマー100重量部に対して、1～
15 300重量部であり、好ましくは、1～100重量部、さらに好ましくは1～50重量部である。1重量部未満では結晶促進剤としての効果が不十分となる傾向があり、逆に300重量部を越えると、得られる成形体の表面に該可塑剤がブリードアウトし、経時劣化を起こす傾向がある。また、乳酸系ポリマーに配合される該エステル系可塑剤は、通常単独で使用されるが、必要に応じて2種以上併用
20 して使用してもよい。

乳酸系ポリマーにアミド系化合物及びエステル系可塑剤を配合する方法は、特に制限されるものではなく、従来この分野で公知の混練装置が採用できる。例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、押出機、リアクター、ニーダー、
25 ロール及びこれらの組合せなどを用い、各原料を固体状で混合させたり、又、さらにポリマーを溶融させながら混合混練させる方法が挙げられる。この混合混練は通常120～250℃、好ましくは150～200℃の温度で行われる。得られる本発明の乳酸系ポリマー組成物は、通常、ペレットの形態に製造される。

更に、本発明の乳酸系ポリマー組成物には、結晶化速度、耐熱性、機械物性、耐ブロッキング性等の諸物性を改善するためにタルク、カオリナイト、SiO₂、

- クレー等の無機添加剤を、得られる成形体の透明性を損なわない範囲で必要に応じて配合することができる。例えば、i)耐ブロッキング性の物性改良を目的とした場合、例えば、粒径が1～50 nmのSiO₂等が透明性を損なうことがないため好適である。ii)成形加工時の結晶化速度をさらに向上させることを目的とした場合、SiO₂成分を10重量%以上含む結晶性の無機物を用いることができる。該無機物としては、具体的には、タルクTM-30（富士タルク社製）、カオリンJP-100（土屋カオリン社製）、NNカオリンクレー（土屋カオリン社製）、カオリナイトASP-170（富士タルク社製）、カオリンUW（エンゲルハード社製）、タルクRF（富士タルク社製）等が挙げられる。
- かかる無機添加剤の添加量は、成形体の透明性を損なわない範囲であれば特に制限はないが、乳酸系ポリマー100重量部に対して、30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下、最も好ましくは1重量%以下が好適である。また、更に他の添加剤として、成形体の透明性を損なわない範囲で、顔料、安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、離型剤、滑剤、染料、抗菌剤、各種エラストマー、各種フィラーなどを目的や用途に応じて適宜使用することができる。

本発明の成形体

- かくして得られる本発明の乳酸系ポリマー組成物を成形することにより得られる成形体は、生分解性も良好で、透明性及び結晶性（耐熱性）に優れている。

成形方法としては、一般のプラスチックと同様の押出成形、射出成形、真空成形、圧空成形などの各種成形方法が採用でき、特に限定されるものではない。

〈結晶化〉

- 乳酸系ポリマー組成物を成形時又は成形後において、成形体を結晶化させる方法として、例えば、成形時に、1)該組成物の熔融物を金型内に充填し、金型内でそのまま結晶化させる方法、2)該組成物の熔融物をTダイ押出成形機から押出し、チルロールにて結晶化させる方法（以下、1)と2)を「一段階結晶化法」と略記する。）及び3)該組成物を成形して得られる非晶性の又は一部結晶化した成形体を熱処理する方法（以下、「二段階結晶化法」と略記する。）が挙

げられる。この一段階結晶化法及び二段階結晶化法では、成形体を結晶化する際の最適の温度条件は異なる。

一段階結晶化法における結晶化の温度条件は、該乳酸系ポリマー組成物（ペレット）の示差走査熱量分析（以下、「DSC分析」と略記する。）における乳酸系ポリマー組成物の結晶化開始温度（以下、「 T_c 」と略記する。）から、乳酸系ポリマー組成物のガラス転移温度（以下、「 T_g 」と略記する。）までの温度範囲が好ましい。 T_c より高い温度では、結晶化速度が著しく小さくなり、生産性、操作性が悪くなったり、さらには結晶化しなくなり、目的とする成形体を得られない場合があり、逆に T_g 温度より低い温度では結晶化速度が著しく小さく、目的とする成形体を得られない場合がある。この方法では、結晶化の保持時間は、該乳酸系ポリマー組成物によっても異なるが、成形体が十分に結晶化するに足る時間以上であれば、特に制限はない。

また、二段階結晶化法の場合、設定温度条件は、該乳酸系ポリマー組成物（ペレット）の融点（以下「 T_m 」と略記する。）から T_g までの温度範囲、より好ましくは、 $(T_g + 5^\circ\text{C})$ から $(T_m - 20^\circ\text{C})$ 、さらに好ましくは $(T_g + 10^\circ\text{C})$ から $(T_m - 40^\circ\text{C})$ までの温度範囲がよい。設定温度が T_m より高い場合は、短時間で結晶化させても透明性を損ねたり、形状が歪んだりする場合があり、さらに長時間加熱すると融解する場合がある。逆に T_g より低い温度では、結晶化速度が著しく小さく、目的とする結晶性の成形体を得られない場合がある。この方法では成形体を熱処理する時間は、組成物により異なるが、成形体が十分に結晶化するに足る時間以上であれば、特に制限されない。

但し、二段階結晶化法は、一段階結晶化法に比べて成形サイクルスピードが遅いため、工業的には必ずしも十分な方法とは言えない。

本発明の乳酸系ポリマー組成物から、上記二段階結晶化法はもとより、成形サイクルに優れた一段階結晶化法を採用することにより透明性と結晶性の高い成形体を得ることができる。

本発明における推定される結晶化機構は、溶融状態の乳酸系ポリマー組成物が冷却されていくと、乳酸系ポリマー組成物の中でアミド系化合物が結晶核として作用し、乳酸系ポリマーが結晶化するため、小さな結晶となり、透明性で結晶性

の高い成形体が得られ、アミド系化合物が透明核剤として作用しているものと推定される。また、エステル系可塑剤は、結晶化速度を上げる機能を有し、特に乳酸系ポリマーの結晶化速度を上げ、成形体の成形サイクルを短縮できたものと推定される。

- 5 なお、本明細書において、 T_g 、 T_m は、DSC分析にて、乳酸系ポリマー組成物（＝ペレット）を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件下で昇温した時に該組成物がゴム状に変わる点をガラス転移温度（ T_g ）、乳酸系ポリマー組成物の融解ピークの頂点温度（融点： T_m ）を示し、また、 T_c とは、DSC分析にて該組成物の熔融物を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件下で冷却した時の乳酸系ポリマー組成物の結晶化開始温度（ T_c ）を示す。

以下に、本発明に係る、成形体に透明性と結晶性を同時に付与することができる成形体の典型的な製造方法を説明する。

- 例えば、a) 射出成形の場合、アミド系化合物、エステル系可塑剤及び乳酸系ポリマーを添加した乳酸系ポリマー組成物（ペレット）の熔融物を、 T_c から T_g の温度範囲内に保持された金型内に充填し保持することにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有する成形体を一段階製造方法により得ることができる。また、例えば、上記ペレットの熔融物を T_g 未満の温度に保持された金型に充填して、得られた非晶性又は一部結晶化した成形体を、 T_g から T_m の温度範囲内の雰囲気下に保持したり、又は適当な熱媒体と接触させることにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有する成形体を二段階製造方法により得ることもできる。

- b) 押出成形の場合、例えば、上記ペレットの熔融物を、一般的なTダイ押出成形機で T_c から T_g の温度範囲内に保持されたチルロールに押出し、チルロール上で結晶化させることにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有するシートやフィルムを一段階製造方法で得ることができる。また、例えば、上記ペレットを、一般的なTダイ押出成形機で T_g 未満の温度に保持されたチルロールに押出した非晶性又は一部結晶化したフィルムやシートを、 T_g から T_m の範囲内に保持されたオープン（加熱炉）中や温水中に連続的に通過させ熱処理したり、あるいはバッチ的に熱処理したりすることにより、本発明で目的とする透明性及

び結晶性を有するシートやフィルムを二段階製造方法で得ることもできる。

本発明の乳酸系ポリマー成形体は、優れた透明性を有しており、透明性の指標として、厚みが0.5mmの該成形体のヘイズが、70%以下、特に50%以下、有利には30%以下である。また、乳酸系ポリマー成形体は、上記の高い透明性を有することに加えて、高い結晶性を有しており、結晶性の指標として、X線回折装置により測定された結晶化度が、30%以上、特に40%以上が好ましい。

上記製造方法により、結晶化度が30%以上であり、厚みが0.5mmにおいてヘイズが、70%以下の成形体が容易に得られる。更に上記成形条件の中で結晶化の適切な温度条件を選べば、厚みが0.5mmにおいてヘイズが30%以下の透明性及び結晶性（耐熱性）を有する乳酸系ポリマー成形体を得ることもできる。

このように、本発明は、前記本発明の乳酸系ポリマー組成物（即ち、前記アミド系化合物、前記エステル系可塑剤及び前記乳酸系ポリマー、及び必要に応じて前記その他の添加剤を含有する組成物）からなり、本発明結晶化度が30%以上であり、厚み0.5mmにおいてヘイズが、70%以下、好ましくは50%以下、特に30%以下の乳酸系ポリマー成形体を提供するものでもある。

本発明の透明性、結晶性（耐熱性）及び分解性を有する乳酸系ポリマー成形体の用途としては、フィルム、シート、テープ、ラベル、ラミネート、繊維、編物、織物、不織布、紙、フェルト、板、棒、袋、チューブ、多孔質成形品、各種容器、各種部品、及びその他の成形品を容易に得ることができる。具体的には、本発明の成形体は、農業用袋、マルチフィルム、トンネルフィルム、植生シート、植生ネット、種紐、養生シート、苗木用ポット、釣糸、漁網などの農水産業・園芸用資材、食器用容器、食品包装用フィルム、トレイ、ストレッチフィルム、シュリンクフィルム、飲料用ボトルなどの食品包装用材料、断熱材、型枠、土留め、保水シート、土嚢などの土木・建築資材、紙おむつ、生理用品包装などの衛生用材料、食品袋、レジ袋、ゴミ袋、一般規格袋、シート、テープ、ラベル、シャンプーボトル、リンスボトル、化粧品容器などの日用雑貨品、梱包材、緩衝材、結束テープ、紐、家電やOA等のハウジング材、自動車用部品などの産業用資材である。

実施例

以下に製造例、実施例及び比較例を示し、本発明を説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。また、例中の「部」は、全て重量基準である。

5 尚、アミド系化合物の融点及び本発明の乳酸系ポリマー組成物から得られる成形体の物性の評価条件は、以下の通りである。

1) アミド系化合物の融点

示差走査熱量分析装置（島津製作所製、DSC-50）を使用してアミド系化合物を、10℃/分の条件下で昇温した時の吸熱ピーク（ピーク頂点）が認めら

10 れた温度を融点とした。

2) 透明性（ヘイズ）

JIS K-6714に準拠し、東洋精機製作所製、Haze Meterを使用して測定した。

3) 結晶化度

15 X線回折装置（理学電機社製、RINT-2100型）を使用して成形後の試験片を2θが12°～28°の範囲で測定し、得られたチャートの結晶ピーク面積の総面積（結晶部分と非晶質部分の合計面積）に対する比率を求めた。

4) 引張試験

JIS K-6723に準拠し、降伏強度及び伸びを測定した。

5) 耐熱性試験

20 試験片を80℃のギヤオープンに入れ、24時間後の試験片の変形状態を目視により判断し、次の3段階で評価した。

○：変形が認められない

△：少し変形が認められる

25 ×：明らかに変形が認められる

6) 結晶化開始温度（T_c）

示差走査熱量分析装置（パーキンエルマー社製、DSC7）を使用して乳酸系ポリマー組成物（下記の実施例及び比較例で得られたペレット）を一旦溶融した後、10℃/分の条件下で降温した時、該乳酸系ポリマー組成物の結晶化ピーク

が認められた温度を結晶化開始温度 (T_c) とした。

7) ガラス転移温度 (T_g) 及び融点 (T_m)

示差走査熱量分析装置 (パーキンエルマー社製、DSC 7) を使用して乳酸系ポリマー組成物 (下記の実施例及び比較例で得られたペレット) を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件下で昇温した時、該乳酸系ポリマー組成物がゴム状に変化する点をガラス転移点 (T_g) とし、該乳酸系ポリマー組成物の融解ピークの頂点を融点 (T_m) とした。

製造例 1

攪拌機、温度計、還流冷却器及び窒素ガス導入管を備えた 0.5 L フラスコに、トリメシン酸 0.03 モル、シクロヘキシルアミン 0.099 モル、亜リン酸トリフェニル 0.099 モル、ピリジン 10 g 及び N -メチルピロリドン 50 g を入れ、窒素雰囲気下、 100°C で 4 時間反応を行った。室温まで冷却し、イソプロピルアルコール/水の等量混合液 500 ml に添加し、再沈殿を行った。次いで、濾過及び乾燥を行い、目的物であるトリメシン酸トリシクロヘキシルアミドを得た。FT-IR 分析の結果、カルボキシル基の吸収が消失し、アミド基の吸収 (1633 cm^{-1}) が観察されることからトリメシン酸トリシクロヘキシルアミドが生成していることを確認した。融点は、 384°C であった。

実施例 1～23

ポリ乳酸 (重量平均分子量 18 万、 L -乳酸/ D -乳酸 = $97/3$ 、島津製作所製、商品名「ラクティ」) 100 重量部に対し、表 1 に記載のアミド系化合物及びエステル系可塑剤を所定量混合し、シリンダー内径 20 mm の押出機 (長さ/直径の比 = 19 、東洋精機製作所製、商品名「ラボプラスミル」) を用いて 200°C で混練りし、窒素パージにより押し出された樹脂組成物を水により冷却後、ペレタイザーにてペレット化した。得られたペレットは成形前に、予め、 50°C で真空乾燥を 24 時間行った後に使用した。

次に、上記乾燥ペレットを、 200°C に設定したプレス機に挟み 2 分間熔融させた後、更に 200°C で $100\text{ kgf}/\text{cm}^2$ の圧力下で 5 分間プレスし、引き続き表 1 に記載の条件下で結晶化を行い、厚さ 0.5 mm のシートを一段階結晶化法により得た。

得られたシートから、試験片（厚さ＝0.5 mm）を切り出し、その試験片の透明性（ヘイズ）、結晶化度、引張試験、及び耐熱性試験を測定した。その結果を表1及び表2に示す。

比較例 1～5

- 5 アミド系化合物を添加しないことを除いて、実施例1と同様にペレットを製造した。得られたペレットを乾燥し、実施例と同様の方法により成形し、表2に示す条件下で結晶化を行い、厚さ0.5 mmのシートを得た。得られたシートの物性測定結果を表2に示す。

比較例 6～7

- 10 エステル系可塑剤を添加しないことを除いて、実施例1と同様にペレット化した。得られたペレットを乾燥し、実施例と同様の方法により成形し、表2に示す条件下で結晶化を行い、厚さ0.5 mmのシートを得た。得られたシートの物性測定結果を表2に示す。

比較例 8～9

- 15 アミド系化合物及びエステル系可塑剤を添加しないことを除いて、実施例1と同様にペレット化した。得られたペレットを乾燥し、実施例と同様の方法により成形し、表2に示す条件下で結晶化を行い、厚さ0.5 mmのシートを得た。得られたシートの物性測定結果を表2に示す。

実施例 24～26

- 20 ポリ乳酸（重量平均分子量18万、L-乳酸／D-乳酸＝97／3、島津製作所製、商品名「ラクティ」）100重量部に対し、表3に記載のアミド系化合物及びエステル系可塑剤を所定量混合し、シリンダー内径20 mmの押出機（長さ／直径の比＝19、東洋精機製作所製、商品名「ラボプラストミル」）を用いて200℃で混練りし、窒素パージにより押し出された樹脂組成物を水により冷却
25 後、ペレタイザーにてペレット化した。得られたペレットは成形前に、予め、50℃で真空乾燥を24時間行った後に使用した。

次に、上記乾燥ペレットを、射出成型機（型締圧40トン、日精樹脂工業社製）にてバレル温度160～200℃、射出時間10秒、金型温度及び冷却時間は表3に記載の条件で成形し、厚み1 mmの部分と厚み0.5 mmの部分とから

なる名刺大のプレートを得た。

得られたプレートの透明性（ヘイズ）及び結晶化度を測定した。その結果を表3に示す。

比較例 10～11

- 5 アミド系化合物を添加しないことを除いて、実施例24と同様にペレット化した。得られたペレットを乾燥し、実施例と同様の方法で表3に示す条件下で成形し、実施例と同サイズのプレートを得た。得られたプレートの物性測定結果を表3に示す。

比較例 12～13

- 10 エステル系可塑剤を添加しないことを除いて、実施例24と同様にペレット化した。得られたペレットを乾燥し、実施例と同様の方法で表3に示す条件下で成形し、実施例と同サイズのプレートを得た。得られたプレートの物性測定結果を表3に示す。

比較例 14～15

- 15 アミド系化合物及びエステル系化合物を添加しないことを除いて、実施例24と同様にペレット化した。得られたペレットを乾燥し、実施例と同様の方法で表3に示す条件下で成形し、実施例と同サイズのプレートを得た。得られたプレートの物性測定結果を表3に示す。

- 20 表1、表2及び表3において、a～hの各記号はアミド系化合物、A～Kの各記号はエステル系可塑剤を指す。

1) アミド系化合物

- a : トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド（融点：384℃）
b : トリメシン酸トリ（4-メチルシクロヘキシルアミド）（融点：366
25 °C）
c : トリメシン酸トリ（tert-ブチルアミド）（融点：368℃）
d : 1, 4-シクロヘキサン酸ジカルボン酸ジ（2-メチルシクロヘキシル
アミド）（融点：363℃）
e : 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシル

アミド（融点：381℃）

f：2，6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド（融点：385℃）

5 g：1，4-シクロヘキサン酸ジカルボン酸ジベンジルアミド（融点：310℃）

h：1，2，3，4-ブタンテトラカルボン酸テトラアニリド（融点：331℃）

2) エステル系可塑剤

A：グリセリントリ酢酸エステル

10 B：アセチルクエン酸トリブチル

C：クエン酸トリ（2-エチルヘキシル）

D：トリエチレングリコールジ（2-エチルヘキサン酸エステル）

E：ジエチレングリコールジ安息香酸エステル

15 F：数平均分子量300のポリエチレングリコールのジ（2-エチルヘキサン酸エステル）

G：数平均分子量200のポリエチレングリコールのジ安息香酸エステル

H：トリプロピレングリコールジ（2-エチルヘキサン酸エステル）

I：ジプロピレングリコールジ安息香酸エステル

20 J：数平均分子量400のポリプロピレングリコールのジ（2-エチルヘキサン酸エステル）

K：数平均分子量400のポリプロピレングリコールのジ安息香酸エステル

表 1

[illegible]

表 2

		実 施 例						比 較 例									
		19	20	21	22	23	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
アミド系 化合物	種類	a	a	a	a	a	—	—	—	—	—	a	a	—	—		
	添加量 (部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0	0	0	0	0.5	0.5	0	0		
エステル 系可塑剤	種類	F	H	I	J	K	G	G	B	E	I	—	—	—	—		
	添加量 (部)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	0	0	0	0		
ペレット の物性	T _c (°C)	117	117	118	117	116	101	101	104	98	100	129	129	105	105		
	T _g (°C)	24	29	30	33	35	27	27	32	30	31	54	54	59	59		
	T _m (°C)	157	157	157	157	158	157	157	159	157	157	168	168	168	168		
結晶化の 条件	温度 (°C)	60	60	60	60	60	60	100	60	60	60	60	100	60	100		
	時間(min)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
成形体の物性																	
ヘイズ(%/0.5mm)		24	17	16	15	16	14	87	13	13	12	7	85	6	12		
結晶化度(%)		41.3	35.1	34.0	32.9	33.1	22.0	41.2	18.3	18.5	15.1	6.1	34.6	5.0	9.8		
引張試験 降伏強度 (MPa)	伸び(%)	20.5	23.0	22.8	22.7	22.8	10.0	21.4	12.0	10.1	10.4	60.5	61.8	57.9	58.3		
		420	365	361	363	360	335	290	292	320	309	5	4	5	4		
耐熱性試験		○	○	○	○	○	△	○	×	×	×	×	○	×	×		

表 3

	アミド系化合物		エステル系可塑剤		ペレットの物性			金型温度	冷却時間	金型離型性	成形体の物性			
	種類	添加量 (部)	種類	添加量 (部)	Tc (℃)	Tg (℃)	Tm (℃)	(℃)	(秒)		ヘイズ (%0.5mm)	結晶化 度(%)	耐熱性 試験	
実施例	24	a	0.5	G	15	122	34	160	90	40	良好	65	45.6	○
	25	a	0.5	G	15	122	34	160	100	40	良好	67	47.3	○
	26	a	0.5	B	15	120	42	162	90	40	良好	66	44.5	○
比較例	10	—	0	G	15	101	38	160	90	40	不良	—	23.4	×
	11	—	0	G	15	101	38	160	100	180	良好	91	44.3	○
	12	a	0.5	—	0	129	54	168	90	40	不良	—	24.9	×
	13	a	0.5	—	0	129	54	168	100	150	良好	86	41.6	○
	14	—	0	—	0	105	59	168	90	40	不良	—	9.1	×
	15	—	0	—	0	105	59	168	100	300	良好	92	40.3	○

- 表 3 に関して、比較例 10, 12 及び 14 では、成形品が冷却時間 40 秒ではほとんど結晶化が進行していないため離型時に柔らかくて型離れが悪く、その時に変形を伴ったため、ヘイズを正確に測定できる成形品が得られなかった。一方、
- 5 比較例 11, 13 及び 15 では、金型離型を良好にし、耐熱性を上げるために 150～300 秒もの長時間の冷却を要し、また、透明性も不良であった。

産業上の利用可能性

- 10 本発明により、透明性及び結晶性（耐熱性）を有する乳酸系ポリマーからなる成形体を提供することができる。本発明により、乳酸系ポリマーからなる成形体に、透明性と結晶性を同時に付与することができる。

また、本発明の乳酸系ポリマー成形体の製造法によれば、上記結晶化工程において結晶化速度を増大させることができるため、成形サイクルを短縮できる。

- 15 しかも、本発明の乳酸系ポリマー組成物を用いて乳酸系ポリマーの成形体を製造する場合、得られる成形体の金型からの離型性が良好である。

20

25

請求の範囲

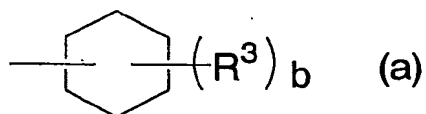
1. (i)一般式(1)



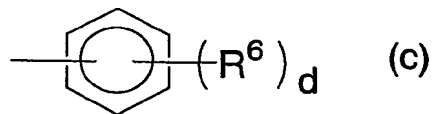
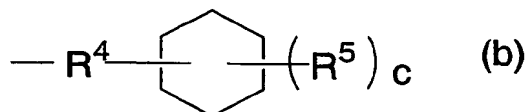
[式中、 R^1 は、炭素数2～30の飽和若しくは不飽和の脂肪族ポリカルボン酸残基、炭素数4～28の飽和若しくは不飽和の脂環族ポリカルボン酸残基、又は
10 炭素数6～28の芳香族ポリカルボン酸残基を表す。

R^2 は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基若しくはシクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、又は一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)又は一般式(d)で示される基を表し、

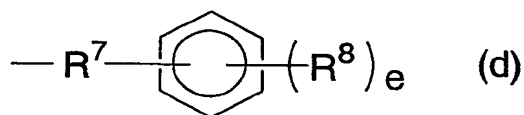
15



20



25



上記各式中、 R^3 は炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数3～18のシクロアルキル基、フェ

ニル基又はハロゲン原子を表し、 R^4 は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基を表し、 R^5 及び R^6 は前記の R^3 と同義であり、 R^7 は前記の R^4 と同義であり、 R^8 は前記の R^3 と同義である。

5 aは2～6の整数、bは1～5の整数、cは0～5の整数、dは1～5の整数、
eは0～5の整数を表す。]

で表される少なくとも1種のアミド系化合物、

(ii) エステル系可塑剤の少なくとも1種、及び

(iii) 乳酸系ポリマー

を含有することを特徴とする乳酸系ポリマー組成物。

10

2. R^1 が、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸残基、2, 6-ナフタレンジカルボン酸残基、トリメシン酸残基又は1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸残基である請求項1記載の乳酸系ポリマー組成物。

15 3. R^1 が、トリメシン酸残基である請求項1に記載の乳酸系ポリマー組成物。

4. R^1 が、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸残基、2, 6-ナフタレンジカルボン酸残基、トリメシン酸残基又は1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸残基であり、 R^2 がtert-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、2-メチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、又はベンジル基である請求項1に記載の乳酸系ポリマー組成物。

20

5. アミド系化合物が、トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド、トリメシン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)、トリメシン酸トリ(4-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジベンジルアミド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド及び1, 2, 3, 4-ブタンテ

25

ラカルボン酸テトラアニリドからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項4に記載の乳酸系ポリマー組成物。

6. エステル系可塑剤が、多価アルコール誘導体、ヒドロキシカルボン酸誘導体、脂肪族若しくは芳香族カルボン酸エステル、ポリエーテルポリオール誘導体及びリン酸誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の乳酸系ポリマー組成物。

7. エステル系可塑剤が、グリセリン誘導体、クエン酸誘導体及びポリアルキレングリコール誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項6に記載の乳酸系ポリマー組成物。

8. グリセリン誘導体が、グリセリントリ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪族カルボン酸：炭素数2～18）の少なくとも1種である請求項7に記載の乳酸系ポリマー組成物。

9. クエン酸誘導体が、アセチルクエン酸トリアルキルエステル（アルキル基：炭素数1～18）及びクエン酸トリアルキルエステル（アルキル基：炭素数1～18）からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項7に記載の乳酸系ポリマー組成物。

10. ポリアルキレングリコール誘導体が、ジエチレングリコールジ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪族カルボン酸：炭素数2～18）、トリエチレングリコールジ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪族カルボン酸：炭素数2～18）、テトラエチレングリコールジ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪族カルボン酸：炭素数2～18）、ポリエチレングリコールジ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪酸カルボン酸：炭素数2～18）、ジエチレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、トリエチレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、テトラエチレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、ポリエチレングリコールジ芳香族カルボン

酸エステル、ジプロピレングリコールジ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪族カルボン酸：炭素数 2～18）、トリプロピレングリコールジ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪族カルボン酸：炭素数 2～18）、テトラプロピレングリコールジ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪族カルボン酸：炭素数 2～18）、ポリプロピレ
5 ングリコールジ脂肪族カルボン酸エステル（脂肪族カルボン酸：炭素数 2～18）、ジプロピレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、トリプロピレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル、テトラプロピレングリコールジ芳香族カルボン酸エステル及びポリプロピレングリコールジ芳香族カルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 7 に記載の乳酸系ポリマー組
10 成物。

11. 乳酸系ポリマーが、重量平均分子量 5 万以上のものである請求項 1 に記載の乳酸系ポリマー組成物。

15 12. 乳酸系ポリマー 100 重量部に対して、アミド系化合物を 0.01～10 重量部及びエステル系可塑剤を 1～300 重量部含む請求項 1 に記載の乳酸系ポリマー組成物。

20 13. 請求項 1～12 のいずれかに記載の乳酸系ポリマー組成物を成形してなる成形体。

25 14. 請求項 1～12 のいずれかに記載の乳酸系ポリマー組成物からなり、結晶化度が 30% 以上であり、厚みが 0.5 mm の場合にヘイズが 70% 以下となる透明性を有する乳酸系ポリマー成形体。

15. 請求項 14 に記載の乳酸系ポリマー成形体の製造法であって、

1) ペレット形態の乳酸系ポリマー組成物の溶融物を金型内に充填し、金型内で結晶化させるか、または、

2) ペレット形態の乳酸系ポリマー組成物の溶融物を T ダイ押出成形機から押出

し、チルロールにて結晶化させることを含み、

該結晶化を T_c と T_g との間の温度で行う（ここで、 T_c は該乳酸系ポリマー組成物の示差走査熱量分析により測定される乳酸系ポリマー組成物の結晶化開始温度であり、 T_g は乳酸系ポリマー組成物のガラス転移温度である）ことを特徴とする製造法。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L67/04, C08J5/00, C08K5/10, C08K5/20, C08K5/521

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-87975 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 07 April, 1998 (07.04.98), Column 1, lines 2 to 32; column 5, lines 5 to 7; column 13, lines 30 to 43 (Family: none)	1-13 14,15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 December, 2002 (16.12.02)

Date of mailing of the international search report
14 January, 2003 (14.01.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 67/04、C08J 5/00、C08K 5/10、C08K 5/20、
C08K 5/521

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-87975 A (新日本理化株式会社)	1-13
A	1998.04.07、第1欄第2-32行、第5欄第5-7行、 第13欄第30-43行 (ファミリーなし)	14、15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.12.02

国際調査報告の発送日

14.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.